

PCT/EP 03/14545

Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

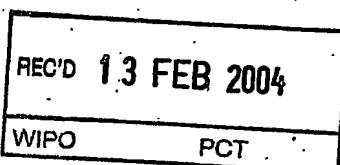
EPO - DG 1

31.12.2003

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:

N. MI2003 A 000692

95



Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali depositati con la domanda di brevetto sopracennata, i cui dati risultano dall'accleso processo verbale di deposito.

Best Available Copy

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Roma, il

10 DIC. 2003

IL DIRIGENTE

D.ssa Paola DI CINTIO

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

1120031000692

REG. A

DATA DI DEPOSITO

08/06/2003

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

11/11/11

D. TITOLO

"PROCEDIMENTO PER LA CONVERSIONE DI CARICHE PESANTI QUALI GREGGI PESANTI E RESIDUI DI DISTILLAZIONE"

E. RIASSUNTO

Procedimento per la conversione di cariche pesanti scelte fra greggi pesanti, residui di distillazione, "heavy oils" provenienti da trattamenti catalitici, "thermal tars", bitumi da "oil sands", carboni di rango diverso e altre cariche altobollenti di origine Idrocarburica note come "black oils", mediante l'impiego congiunto delle seguenti tre unità di processo: idroconversione con catalizzatori in fase slurry (HT), distillazione oppure flash (D), deasfaltazione (SDA) comprendente i seguenti studi:

- miscelamento di almeno parte della carica pesante e/o di almeno la maggior parte della corrente contenente asfalteni ottenuta nell'unità di deasfaltazione con un opportuno catalizzatore di idrogenazione ed invio della miscela ottenuta in un reattore di idrotrattamento (HT) immettendo nello stesso idrogeno o una miscela di idrogeno e H₂S;
- invio della corrente contenente il prodotto della reazione di idrotrattamento ed il catalizzatore in fase dispersa ad uno o più studi di distillazione o di flash (D) mediante i quali vengono separate le diverse frazioni provenienti dalla reazione di idrotrattamento;
- riciclo di almeno parte del residuo di distillazione (tar) o del liquido uscente dall'unità di flash, contenente catalizzatore in fase dispersa, ricco in sulfuri metallici prodotti per demetallazione della carica ed eventualmente coke, alla zona di deasfaltazione (SDA) in presenza di solventi, eventualmente alimentata anche da almeno una frazione della carica pesante, ottenendo due correnti, una costituita da olio deasfaltato (DAO), l'altra contenente asfalteni.

caratterizzato dal fatto che la corrente contenente il prodotto della reazione di idrotrattamento ed il catalizzatore in fase dispersa, prima di essere inviata ad uno o più studi di distillazione o di flash, viene sottoposta ad un pre-stadio di separazione effettuato ad alta pressione in modo da ottenere una frazione leggera ed una frazione pesante, essendo soltanto detta frazione pesante inviata a detto o a decti studi di distillazione (D).



M. DISEGNO

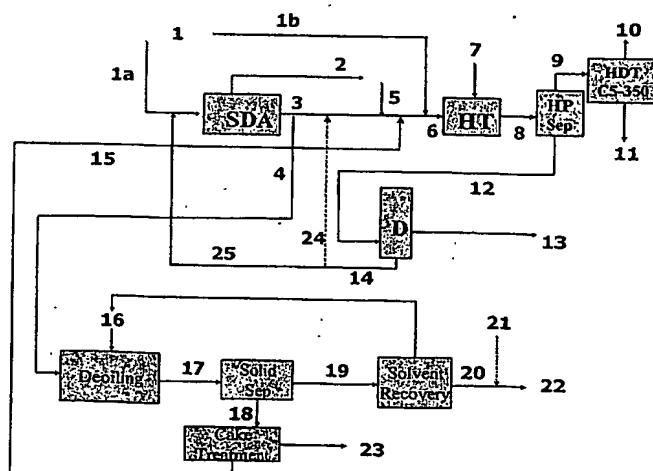


FIG. 1

ffs

"PROCEDIMENTO PER LA CONVERSIONE DI CARICHE PESANTI QUALI GREGGI PESANTI E RESIDUI DI DISTILLAZIONE"

ENI S.p.A., P.le Enrico Mattei 1, Roma

MI 2003 A 000692

SNAMPROGETTI S.p.A.-Via De Gasperi 16-20097-S.Donato Milanese

ENITECNOLOGIE S.p.A.-Via Maritano 26-20097-S.Donato Milanese

Descrizione

La presente invenzione riguarda un procedimento per la conversione di cariche pesanti, fra cui i greggi pesanti, bitumi da "oil sands" e i residui di distillazione, carboni di rango diverso, mediante l'impiego di tre unità principali di processo: idroconversione della carica utilizzando catalizzatori in fase dispersa, distillazione e deasfaltazione, opportunamente collegate ed alimentate con correnti miste costituite da carica fresca e da prodotti di conversione, alle quali tre unità principali viene aggiunta una unità di post-trattamento dei distillati leggeri, nafta e gasolio.

La conversione di greggi pesanti, bitumi da "oil sands" e residui petroliferi in prodotti liquidi può essere effettuata sostanzialmente attraverso due vie: una esclusivamente termica, l'altra mediante un trattamento idrogenante.

Attualmente gli studi si indirizzano soprattutto verso i trattamenti idrogenanti, in quanto i processi termici presentano problemi legati allo smaltimento dei sottoprodoti, quali in particolare il coke (ottenuto in quantità anche superiori al 30% in peso rispetto alla carica) ed alla scarsa qualità dei prodotti di conversione.

I processi idrogenanti consistono nel trattare la carica in presenza di idrogeno e di opportuni catalizzatori.

Le tecnologie di idroconversione attualmente in commercio utilizzano reattori



a letto fisso o ebullato ("ebullated bed") ed impiegano catalizzatori generalmente costituiti da uno o più metalli di transizione (Mo, W, Ni, Co, etc.) supportati su silice/allumina (o materiale equivalente).

Le tecnologie a letto fisso presentano notevoli problemi nel trattare cariche particolarmente pesanti contenenti alte percentuali di eteroatomi, metalli ed asfalteni, in quanto tali contaminanti portano ad una rapida disattivazione del catalizzatore.

Per trattare tali cariche, sono state sviluppate e commercializzate tecnologie a letto ebullato, le quali forniscono prestazioni interessanti, ma risultano complesse e costose.

Le tecnologie di idrotrattamento operanti con catalizzatori in fase dispersa possono costituire un'attraente soluzione agli inconvenienti che si riscontrano nell'uso delle tecnologie a letto fisso od ebullato. I processi slurry infatti uniscono il vantaggio di un'ampia flessibilità sulla carica a prestazioni elevate in termini di conversione e upgrading, risultando, almeno in linea di principio, più semplici dal punto di vista tecnologico.

Le tecnologie slurry sono caratterizzate dalla presenza di particelle di catalizzatore aventi dimensioni medie molto piccole ed efficacemente disperse nel mezzo: per questo motivo i processi di idrogenazione risultano più facili ed efficienti in ogni punto del reattore. La formazione di coke viene notevolmente ridotta e l'upgrading della carica risulta elevato.

Il catalizzatore può essere introdotto come polvere di dimensioni sufficientemente ridotte oppure come precursore oleosolubile. In quest'ultimo caso la forma attiva del catalizzatore (generalmente il solfuro del metallo) si forma in-situ per decomposizione termica del composto utilizzato, durante la

reazione stessa oppure previo opportuno pretrattamento.

I costituenti metallici dei catalizzatori dispersi sono generalmente uno o più metalli di transizione (preferibilmente Mo, W, Ni, Co o Ru). Il molibdeno ed il tungsteno presentano prestazioni decisamente più soddisfacenti del nichel, del cobalto o del rutenio ed ancora di più del vanadio e del ferro (N. Panariti et al., Appl. Catal. A: Gen. 2000, 204, 203).

L'utilizzo di catalizzatori dispersi, pur risolvendo la maggior parte dei problemi elencati per le tecnologie precedentemente descritte, tuttavia presenta degli inconvenienti legati soprattutto al ciclo di vita del catalizzatore stesso ed alla qualità dei prodotti ottenuti.

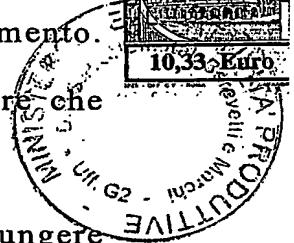
La modalità di utilizzo di tali catalizzatori (tipologia dei precursori, concentrazione, etc.) ha infatti una notevole rilevanza sia dal punto di vista economico che da quello dell'impatto ambientale.

Il catalizzatore può essere utilizzato a bassa concentrazione (poche centinaia di ppm) in assetto "once-through", ma in questo caso l'upgrading dei prodotti di reazione risulta generalmente insufficiente (A. Delbianco et al., Chemtech, November 1995, 35). Operando con catalizzatori molto attivi (ad esempio molibdeno) e con concentrazioni superiori di catalizzatore (migliaia di ppm di metallo), la qualità del prodotto ottenuto diventa decisamente migliore, ma risulta indispensabile effettuare il riciclo del catalizzatore.

Il catalizzatore in uscita dal reattore può essere recuperato per separazione dal prodotto ottenuto dall'idrotrattamento (preferibilmente dal fondo della colonna di distillazione a valle del reattore) mediante metodi convenzionali quali ad esempio decantazione, centrifugazione o filtrazione (US-3240718; US-4762812). Parte di detto catalizzatore può venire riciclata al processo di



10,33 Euro



idrogenazione senza ulteriore trattamento. Tuttavia, il catalizzatore recuperato adottando i procedimenti di idrotrattamento noti possiede normalmente una attività ridotta rispetto al catalizzatore fresco cosicchè risulta necessario un opportuno stadio di rigenerazione al fine di ripristinare l'attività catalitica e riciclare almeno parte di detto catalizzatore al reattore di idrotrattamento. Inoltre, dette procedure di recupero del catalizzatore sono costose oltre che estremamente complesse dal punto di vista tecnologico.

Tutti i processi di idroconversione appena descritti consentono di raggiungere livelli di conversione più o meno elevati a seconda della carica e del tipo di tecnologia utilizzata generando comunque un residuo non convertito al limite di stabilità, che chiameremo tar, che, a seconda dei casi, può variare dal 15 al 85% della carica iniziale. Tale prodotto viene utilizzato per produrre olio combustibile, bitumi o può essere impiegato come carica nei processi di gassificazione.

Per aumentare il livello complessivo di conversione dei processi di cracking di residui sono stati proposti schemi che prevedono il riciclo di quote più o meno significative del tar nell'unità di cracking. Nel caso dei processi di idroconversione con catalizzatori dispersi in fase slurry, il riciclo del tar consente inoltre il recupero del catalizzatore, tanto che le stesse richiedenti hanno descritto nella domanda IT-95A001095 un procedimento che consente di riciclare il catalizzatore recuperato al reattore di idrotrattamento senza la necessità di un ulteriore stadio di rigenerazione, ottenendo nel contempo un prodotto di buona qualità senza produzione di residuo ("zero residue refinery").

Tale procedimento comprende i seguenti stadi:

18

- miscelamento del greggio pesante o del residuo di distillazione con un opportuno catalizzatore di idrogenazione ed invio della miscela ottenuta in un reattore di idrotrattamento immettendo nello stesso idrogeno o una miscela di idrogeno e H₂S;
- invio della corrente contenente il prodotto della reazione di idrotrattamento ed il catalizzatore in fase dispersa ad una zona di distillazione in cui vengono separate le frazioni più volatili (nafta e gasolio);
- invio della frazione altobollente ottenuta nello stadio di distillazione ad uno stadio di deasfaltazione, e conseguente ottenimento di due correnti, una costituita da olio deasfaltato (DAO), l'altra costituita da asfalteni, catalizzatore in fase dispersa ed eventualmente coke ed arricchita dei metalli provenienti dalla carica iniziale;
- riciclo di almeno il 60%, preferibilmente almeno l'80%, della corrente costituita da asfalteni, catalizzatore in fase dispersa ed eventualmente coke, ricca in metalli, alla zona di idrotrattamento.

Si è in seguito trovato, come descritto nella domanda IT-MI2001A-001438, che, nel caso della valorizzazione dei greggi pesanti o bitumi da "oil sands" a miscele idrocarburiche complesse da utilizzare come materia prima per ulteriori processi di conversione a distillati, può essere conveniente impiegare differenti configurazioni di processo rispetto a quella appena descritta.

Il procedimento, descritto nella domanda IT-MI2001A-001438, per la conversione di cariche pesanti mediante l'impiego congiunto delle seguenti tre unità di processo: idroconversione con catalizzatori in fase slurry (HT), distillazione oppure flash (D), deasfaltazione (SDA), è caratterizzato dal fatto che le tre unità operano su correnti miste costituite da carica fresca e correnti

di riciclo, mediante l'utilizzo dei seguenti stadi:

- invio di almeno una frazione della carica pesante ad una sezione di deasfaltazione (SDA) in presenza di solventi ottenendo due correnti, una costituita da olio deasfaltato (DAO), l'altra da asfalteni;
- miscelamento degli asfalteni con la frazione rimanente di carica pesante non inviata alla sezione di deasfaltazione e con un opportuno catalizzatore di idrogenazione ed invio della miscela ottenuta in un reattore di idrotrattamento (HT) immettendo nello stesso idrogeno o una miscela di idrogeno e H_2S ;
- invio della corrente contenente il prodotto della reazione di idrotrattamento ed il catalizzatore in fase dispersa ad uno o più stadi di distillazione o di flash (D) mediante i quali vengono separate le frazioni più volatili fra cui i gas prodotti nella reazione di idrotrattamento, la nafta ed il gasolio;
- riciclo di almeno il 60% in peso, preferibilmente almeno l'80%, più preferibilmente almeno il 95%, del residuo di distillazione (tar) o del liquido uscente dall'unità di flash, contenente catalizzatore in fase dispersa, ricco in solfuri metallici prodotti per demetallazione della carica ed eventualmente coke e residui carboniosi di diversa natura, alla zona di deasfaltazione.

Sulla corrente asfaltenica in uscita dalla sezione di deasfaltazione (SDA) è in genere necessario operare uno spurgo per far sì che tutti questi elementi non si accumulino troppo nel reattore di idrotrattamento e, nel caso di disattivazione del catalizzatore, permette di rimuovere parte del catalizzatore, che viene rimpiazzato da catalizzatore fresco. Non è però questo generalmente il caso

perché il catalizzatore mantiene a lungo la propria attività; considerando che bisogna comunque operare uno spurgo per i motivi descritti in precedenza, ne consegue che si deve forzatamente consumare del catalizzatore anche se questo è ben lontano dall'essere completamente disattivato. Inoltre i volumi della corrente di spurgo (0,5-4% rispetto alla carica), pur essendo assai limitati rispetto ad altre tecnologie di idrotrattamento, pongono comunque notevoli problemi per quanto riguarda il loro impiego o smaltimento.

L'applicazione descritta risulta particolarmente adatta quando le frazioni pesanti delle miscele idrocarburiche complesse prodotte dal processo (fondo della colonna di distillazione) devono essere impiegate come carica per impianti di cracking catalitico, sia Hydrocracking (HC) che Cracking Catalitico con letto fluido (FCC).

L'azione combinata di una unità di idrogenazione catalitica (HT) con un processo estrattivo (SDA) consente infatti di produrre oli deasfaltati con un ridotto contenuto di contaminanti (metalli, zolfo, azoto, residuo carbonioso), e che, quindi, sono più facilmente trattabili nei processi di cracking catalitico.

Un ulteriore aspetto però da considerare è che la nafta ed il gasolio prodotti direttamente dall'unità di idrotrattamento contengono ancora molti contaminanti (zolfo, azoto, ...) e devono comunque essere riprocessati per ottenere i prodotti finiti.

Si è ora trovato che sia il procedimento descritto nella domanda IT-MI2001A-001438 sia il procedimento descritto nella domanda IT-95A001095, ora completamente incorporati nella presente domanda di brevetto, possono essere ulteriormente migliorati mediante l'inserimento di un'ulteriore sezione secondaria di post-trattamento idrogenativo della frazione C₂-500°C,

preferibilmente della frazione C₅-350°C.

La sezione secondaria di post-trattamento idrogenativo consiste nell'idrotrattamento ulteriore della frazione C₂-500°C, preferibilmente C₅-350°C, derivante dalla sezione dei separatori ad alta pressione previsti a monte della distillazione.

Il procedimento, oggetto della presente invenzione, per la conversione di cariche pesanti scelte fra greggi pesanti, residui di distillazione, "heavy oils" provenienti da trattamenti catalitici, "thermal tars", bitumi da "oil sands", carboni di diversa natura e altre cariche altobollenti di origine idrocarburica note come "black oils", mediante l'impiego congiunto delle seguenti tre unità di processo: idroconversione con catalizzatori in fase slurry (HT), distillazione (D), deasfaltazione (SDA), comprende i seguenti stadi:

- miscelamento di almeno parte della carica pesante e/o di almeno la maggior parte della corrente contenente asfalteni ottenuta nell'unità di deasfaltazione con un opportuno catalizzatore di idrogenazione ed invio della miscela ottenuta in un reattore di idrotrattamento (HT) immettendo nello stesso idrogeno o una miscela di idrogeno e H₂S;
- invio della corrente contenente il prodotto della reazione di idrotrattamento ed il catalizzatore in fase dispersa ad uno o più stadi di distillazione o di flash (D) mediante i quali vengono separate le diverse frazioni provenienti dalla reazione di idrotrattamento;
- riciclo di almeno parte del residuo di distillazione (tar) o del liquido uscente dall'unità di flash, contenente catalizzatore in fase dispersa, ricco in solfuri metallici prodotti per demetallazione della carica ed eventualmente coke, alla zona di deasfaltazione (SDA) in presenza di

103

solventi, eventualmente alimentata anche da almeno una frazione della carica pesante, ottenendo due correnti, una costituita da olio deasfaltato (DAO), l'altra contenente asfalteni, è caratterizzato dal fatto che la corrente contenente il prodotto della reazione di idrotrattamento ed il catalizzatore in fase dispersa, prima di essere inviata ad uno o più stadi di distillazione o di flash, viene sottoposta ad un pre-stadio di separazione effettuato ad alta pressione in modo da ottenere una frazione leggera ed una frazione pesante, essendo soltanto detta frazione pesante inviata a detto o a detti stadi di distillazione (D).

La frazione leggera ottenuta mediante lo stadio di separazione ad alta pressione può essere inviata ad una sezione di idrotrattamento producendo una frazione più leggera contenente gas C₁-C₄ e H₂S e una frazione meno leggera contenente nafta e gasolio idrotrattati.

L'inserimento della sezione secondaria di post-trattamento idrogenativo della frazione C₂-500°C, preferibilmente C₅-350°C, sfrutta la disponibilità di questa frazione unitamente a idrogeno a pressione relativamente elevata, che è circa quella del reattore di idrotrattamento, permettendo di ottenere i seguenti vantaggi:

- ✓ permette di ottenere, a partire da cariche petrolifere estremamente ricche in zolfo, dei carburanti in linea con le più severe specifiche sul contenuto di zolfo (< 10-50 ppm zolfo) e migliorati per quanto riguarda altre caratteristiche del gasolio diesel come la densità, il contenuto di idrocarburi poliaromatici ed il numero di cetano;
- ✓ i distillati prodotti non soffrono di problemi di stabilità.

Il post-trattamento idrogenativo su letto fisso consiste nella preliminare

separazione dell'effluente di reazione del reattore di idrotrattamento (HT) tramite uno o più separatori operanti ad alta pressione e alta temperatura. Mentre la parte pesante, estratta di fondo, viene inviata all'unità di distillazione principale, la parte estratta di testa, una frazione C_2 -500°C, preferibilmente una frazione C_5 -350°C, viene inviata ad una sezione secondaria di trattamento in presenza di idrogeno, disponibile ad alta pressione, dove il reattore è a letto fisso e contiene un tipico catalizzatore di desolforazione/dearomatizzazione, al fine di ottenere un prodotto che presenta un tenore di zolfo sensibilmente ribassato ed anche minori livelli di azoto, densità totale minore e, nel contempo, per quanto riguarda la frazione gasolio, dei numeri di cetano accresciuti.

Abitualmente la sezione di idrotrattamento è costituita da uno o più reattori in serie; il prodotto di tale sistema può poi essere ulteriormente frazionato per distillazione per ottenere una nafta totalmente desolforata ed un gasolio diesel a specifica come carburante.

Lo stadio di idrodesolforazione a letto fisso impiega abitualmente tipici catalizzatori a letto fisso per l'idrodesolforazione gasoli; tale catalizzatore, o possibilmente anche una miscela di catalizzatori o una batteria di reattori con diversi catalizzatori aventi diverse proprietà, provoca una profonda raffinazione della frazione leggera, riducendo sensibilmente il contenuto di zolfo ed azoto, aumentando il grado di idrogenazione della carica, diminuendo quindi la densità ed aumentando il numero di cetano della frazione gasolio, riducendo nel contempo la formazione di coke.

Il catalizzatore è in genere costituito da una parte amorfa a base di allumina, silice, silico-allumina e miscele di diversi ossidi minerali sulla quale viene

depositata (con diversi metodi) una componente idrodesolforante in associazione con una idrogenante. Catalizzatori a base di molibdeno o tungsteno, con l'aggiunta di nichel e/o cobalto depositati su un supporto minerale amorfico sono tipici catalizzatori per questo tipo di operazione.

La reazione di post-trattamento idrogenativo viene effettuata ad una pressione assoluta leggermente minore di quella dello stadio di idrotrattamento primario, in genere compresa tra 7 e 14 MPa, preferibilmente tra 9 e 12 MPa; la temperatura di idrodesolforazione è compresa tra 250 e 500°C, preferibilmente tra 280 e 420°C; la temperatura è in genere funzione del livello di desolforazione richiesto. La velocità spaziale è un'altra variabile importante nel controllare la qualità del prodotto ottenuto: può essere compresa tra 0,1 e 5 h^{-1} , di preferenza tra 0,2 e 2 h^{-1} .

La quantità di idrogeno miscelata alla carica viene alimentata ad un flusso tra i 100 e 5000 Nm^3/m^3 , preferibilmente tra i 300 e i 1000 Nm^3/m^3 .

Oltre alla sezione secondaria di post-trattamento idrogenativo può essere presente eventualmente un'ulteriore sezione secondaria di post-trattamento della corrente di spуро.

Detta sezione secondaria consiste nel post-trattamento della corrente di spуро al fine di diminuirne sensibilmente l'entità e di poter riciclare almeno parte del catalizzatore, ancora attivo, al reattore di idrotrattamento.

In tal caso la frazione della corrente contenente asfalteni, proveniente dalla sezione di deasfaltazione (SDA), denominata corrente di spуро, viene inviata ad una sezione di trattamento con adatto solvente per la separazione del prodotto in una frazione solida e in una frazione liquida dalla quale detto solvente può essere successivamente rimosso.

115

La eventuale sezione di trattamento dell'effluente di spурgo, preferibilmente in quantità compresa fra lo 0,5 ed il 10 % in volume rispetto alla carica fresca, consiste in uno stadio di deoiling con solvente (toluene o gasolio o altre correnti ricche in composti aromatici) e in una separazione della frazione solida da quella liquida.



Almeno parte di detta frazione liquida può essere alimentata:

- al "pool fuel oil", tal quale oppure dopo essere stata separata dal solvente e/o dopo l'aggiunta di opportuno flussante;
- e/o al reattore di idrotrattamento (HT) tal quale.

In casi specifici il solvente ed il flussante possono coincidere.

La frazione solida può essere smaltita come tale o può, più vantaggiosamente, essere mandata ad un trattamento di recupero selettivo del metallo o dei metalli di transizione contenuti nel catalizzatore di transizione (ad esempio il molibdeno) (rispetto agli altri metalli presenti nel residuo di partenza, nichel e vanadio) ed eventuale riciclo della corrente ricca nel metallo di transizione (molibdeno) al reattore di idrotrattamento (HT).

Questo trattamento composito presenta i seguenti vantaggi rispetto ad un processo tradizionale:

- viene fortemente ridotta l'entità della frazione spурgo;
- si valorizza a fuel oil buona parte della frazione spурgo separando i metalli ed il coke;
- si diminuisce la frazione di catalizzatore fresco da aggiungere in carica all'idrotrattamento primario, in quanto si ricicla almeno una parte del molibdeno estratto dal trattamento di recupero selettivo.

Lo stadio di deoiling consiste nel trattamento della corrente di spурgo, che

rappresenta una minima frazione della corrente asfaltenica proveniente dalla sezione di deasfaltazione (SDA) all'impianto di idrotrattamento primario della carica pesante, con un solvente che sia capace di portare in fase liquida la maggior quantità possibile di composti organici lasciando in fase solida i solfuri metallici, il coke e i residui carboniosi più refrattari ("toluene insoluble" o simili).

Considerato che le componenti di natura metallica possono diventare piroforiche quando molto secche, è consigliabile operare in atmosfera inerte, il più possibile priva di ossigeno e umidità.

Diversi solventi possono essere impiegati in maniera proficua in questo stadio di "deoiling"; tra questi si segnalano solventi aromatici come toluene e/o miscele di xileni, cariche idrocarburiche disponibili nell'impianto come il gasolio ivi prodotto, oppure in raffineria come ad esempio il Light Cycle Oil proveniente dall'unità di FCC o il Thermal Gasoil proveniente dall'unità Visbreaker/Thermal Cracker.

Entro certi limiti la velocità dell'operazione viene facilitata da innalzamenti della temperatura e del tempo di reazione ma ragioni di tipo economiche precludono un innalzamento eccessivo.

Le temperature di operazione dipendono dal solvente impiegato e dalle condizioni di pressione impiegate; temperature tra 80 e 150°C sono comunque generalmente consigliate; i tempi di reazione possono variare tra 0,1 e 12 h, preferibilmente tra 0,5 e 4 h.

Anche il rapporto volumetrico solvente/corrente di spурgo è una variabile importante da considerare; può variare tra 1 e 10 (v/v), preferibilmente tra 1 e 5, più preferibilmente tra 1,5 e 3,5.

Completata la fase del miscelamento tra il solvente e la corrente di spуро, l'effluente mantenuto sotto agitazione viene inviato ad una sezione di separazione della fase liquida da quella solida.

Tale operazione può essere una di quelle tipicamente impiegate nella pratica industriale come la decantazione, la centrifugazione o la filtrazione.

La fase liquida può essere poi mandata ad una fase di stripaggio e recupero del solvente, il quale viene riciclato al primo stadio (deoling) di trattamento della corrente di spуро. La frazione pesante rimasta può essere vantaggiosamente impiegata in raffineria come corrente praticamente priva di metalli e con relativamente basso contenuto di zolfo. Se l'operazione di trattamento viene fatta ad esempio con un gasolio, parte di questo gasolio può essere lasciata nel prodotto pesante in modo da portarlo a specifica per il "pool fuel oil".

Alternativamente, la fase liquida può essere riciclata al reattore di idrogenazione.

La parte solida può essere smaltita come tale oppure può essere sottoposta ad un'operazione ulteriore di trattamento per recuperare selettivamente il catalizzatore (molibdeno) da riciclare al reattore di idrotrattamento.

Si è infatti trovato che aggiungendo alla fase solida suddetta, una carica pesante ma priva di metalli come, a puro titolo di esempio, parte dell'Olio Deasfaltato (DAO) proveniente dall'unità di deasfaltazione dell'impianto stesso e miscelando tale sistema con acqua acidulata (tipicamente con un acido inorganico), si mantiene pressoché la totalità del molibdeno nella fase organica mentre sostanziali quantità degli altri metalli migrano verso la fase acquosa. Le due fasi sono facilmente separabili e la fase organica può quindi

11/3

essere vantaggiosamente riciclata al reattore di idrotrattamento.

La fase solida viene dispersa in una sufficiente quantità di fase organica (ad esempio olio deasfaltato proveniente dallo stesso processo) al quale viene aggiunta acqua acidulata.

Il rapporto tra fase acquosa e fase organica può variare tra 0,3 e 3; il pH della fase acquosa può variare tra 0,5 e 4, preferibilmente tra 1 e 3.

Le cariche pesanti trattate possono essere di diversa natura: possono essere scelte tra greggi pesanti, bitumi da "oil sands", carboni ("coals") di rango diverso, residui di distillazione, "heavy oils" provenienti da trattamenti catalitici, ad esempio "heavy cycle oils" da trattamenti di cracking catalitico, prodotti di fondo da trattamenti di idroconversione, "thermal tars" (provenienti per esempio dal visbreaking o simili processi termici), e qualunque altra carica altobollente di origine idrocarburica generalmente nota nell'arte con il nome di "black oils".

Per quanto riguarda le condizioni generali di processo, ci si rifà a quanto già riportato nelle domande IT-MI2001A-001438 e IT-95A001095.

In accordo a quanto descritto nella domanda IT-95A00195, tutta la carica pesante può essere miscelata con un opportuno catalizzatore di idrogenazione ed inviata al reattore di idrotrattamento (HT), mentre almeno il 60 %, preferibilmente almeno l'80%, della corrente contenente asfalteni, la quale contiene anche catalizzatore in fase dispersa ed eventualmente coke ed è arricchita dei metalli provenienti dalla carica iniziale, può essere riciclata alla zona di idrotrattamento.

In accordo a quanto descritto nella domanda IT-MI2001A-001438, parte della carica pesante e almeno la maggior parte della corrente contenente asfalteni, la

113
quale contiene anche catalizzatore in fase dispersa ed eventualmente coke, vengono mescolate con un opportuno catalizzatore di idrogenazione ed inviate al reattore di idrotrattamento, mentre la restante parte della parte della carica pesante viene inviata alla sezione di deasfaltazione.

In accordo a quanto descritto nella domanda IT-MI2001A-001438, almeno la maggior parte della corrente contenente asfalteni, la quale è costituita essenzialmente da detti asfalteni, viene mescolata con un opportuno catalizzatore di idrogenazione ed inviata al reattore di idrotrattamento, mentre tutta la carica pesante viene alimentata alla sezione di deasfaltazione.

Quando solo parte del residuo di distillazione (tar) o del liquido uscente dall'unità di flash viene riciclata alla zona di deasfaltazione (SDA), almeno parte della restante parte di detto residuo di distillazione o di flash può essere inviata al reattore di idrotrattamento, eventualmente insieme ad almeno parte della corrente contenente asfalteni proveniente dalla sezione di deasfaltazione (SDA).

I catalizzatori utilizzati possono essere scelti fra quelli ottenibili da precursori decomponibili in-situ (naftenati metallici, derivati metallici di acidi fosfonici, metallo-carbonili, etc.) o fra composti preformati a base di uno o più metalli di transizione quali Ni, Co, Ru, W e Mo: quest'ultimo viene preferito grazie alla sua elevata attività catalitica.

La concentrazione del catalizzatore, definita in base alla concentrazione del metallo o dei metalli presenti nel reattore di idroconversione, è compresa tra 300 e 20000 ppm, preferibilmente tra 1000 e 10000 ppm.

Lo stadio di idrotrattamento viene condotto preferibilmente ad una temperatura compresa fra 370 e 480°C, più preferibilmente fra 380 e 440°C, e



ad una pressione compresa fra 3 e 30 MPa, più preferibilmente fra 10 e 20 MPa.

L'idrogeno viene alimentato al reattore, che può operare sia in modalità down-flow che, preferibilmente, up-flow. Tale gas può essere alimentato in diverse sezioni del reattore.

Lo stadio di distillazione viene condotto preferibilmente a pressione ridotta compresa tra 0,0001 e 0,5 MPa, preferibilmente tra 0,001 e 0,3 MPa.

Lo stadio di idrotrattamento può essere costituito da uno o più reattori operanti nell'intervallo di condizioni sopra indicato. Parte dei distillati prodotti nel primo reattore possono essere riciclati ai reattori successivi.

Lo stadio di deasfaltazione, effettuato mediante una estrazione con solvente, idrocarburico o non (ad esempio con paraffine o iso-paraffine aventi un numero di atomi di carbonio da 3 a 6), viene condotto generalmente a temperature comprese fra 40 e 200°C e a pressione compresa fra 0,1 e 7 MPa. Esso inoltre può essere formato da una o più sezioni operanti con lo stesso solvente o con solventi diversi; il recupero del solvente può essere eseguito in condizioni subcritiche o supercritiche ad uno o più stadi consentendo in questo modo un ulteriore frazionamento tra olio deasfaltato (DAO) e resine.

La corrente costituita da olio deasfaltato (DAO) può essere utilizzata tal quale come greggio sintetico (syncrude), eventualmente miscelata ai distillati, oppure può essere impiegata come carica per trattamenti di Cracking Catalitico con letto fluido o di Hydrocracking.

A seconda delle caratteristiche del greggio (contenuto di metalli, tenore di zolfo ed azoto, residuo carbonioso) si può vantaggiosamente variare l'alimentazione all'intero processo inviando il residuo pesante

alternativamente o all'unità di deasfaltazione o all'unità di idrotrattamento, o contemporaneamente alle due unità, modulando:

- il rapporto tra il residuo pesante da inviare alla sezione di idrotrattamento (carica fresca) e quello da inviare alla deasfaltazione; tale rapporto può preferibilmente variare tra 0,01 e 100, più preferibilmente fra 0,1 e 10, ancora più preferibilmente tra 1 e 5;
- il rapporto di riciclo tra carica fresca e tar da inviare alla sezione di deasfaltazione; tale rapporto può preferibilmente variare tra 0,01 e 100, più preferibilmente tra 0,1 e 10;
- il rapporto di riciclo tra carica fresca e asfalteni da inviare alla sezione di idrotrattamento; tale rapporto può variare in funzione del variare dei rapporti precedenti;
- il rapporto di riciclo tra tar e asfalteni da inviare alla sezione di idrotrattamento; tale rapporto può variare in funzione del variare dei rapporti precedenti.

Questa flessibilità è particolarmente utile per sfruttare al meglio le caratteristiche complementari delle unità di deasfaltazione (discreta riduzione di azoto, e dearomatizzazione) e quelle di idrogenazione (alte rimozione di metalli e zolfo).

A seconda del tipo di greggio, della stabilità delle correnti in gioco e della qualità del prodotto che si vuole ottenere (funzione anche del particolare trattamento a valle) si possono modulare al meglio le frazioni di carica fresca da alimentare alla sezione di deasfaltazione e a quella di idrotrattamento.

L'applicazione descritta risulta particolarmente adatta quando le frazioni pesanti delle miscele idrocarburiche complesse prodotte dal processo (fondo

della colonna di distillazione) devono essere impiegate come carica per impianti di cracking catalitico, sia Hydrocracking (HC) che Cracking Catalitico con letto fluido (FCC):

L'azione combinata di una unità di idrogenazione catalitica (HT) con un processo estrattivo (SDA) consente infatti di produrre oli deasfaltati con un ridotto contenuto di contaminanti (metalli, zolfo, azoto, residuo carbonioso), e che, quindi, sono più facilmente trattabili nei processi di cracking catalitico.

Viene ora fornita una realizzazione preferita della presente invenzione con l'ausilio della figura 1 allegata che tuttavia non deve essere considerata una limitazione della portata della invenzione stessa.

La carica pesante (1), o almeno una parte di essa (1a), viene inviata all'unità di deasfaltazione (SDA), operazione che viene effettuata mediante estrazione con solvente.

Dall'unità di deasfaltazione (SDA) si ottengono due correnti: una (2) costituita da olio deasfaltato detto anche "deasphalted oil" (DAO), l'altra contenente asfalteni (3).

La corrente contenente asfalteni, a meno di uno spурgo (4), viene miscelata al catalizzatore fresco di make-up (5) necessario per reintegrare quello perso con la corrente di spурgo (4), alla parte di carica pesante (1b) non alimentata alla sezione di deasfaltazione e alla part di tar (24) non alimentata alla sezione di deasfaltazione (SDA) ed eventualmente alla corrente (15) proveniente dalla eventuale sezione di trattamento dello spурgo (la cui descrizione verrà trattata più avanti nel testo) per formare la corrente (6) che viene alimentata al reattore di idrotrattamento (HT) nel quale viene immesso idrogeno (o una miscela idrogeno e H₂S) (7). Dal reattore esce una corrente (8), contenente il

prodotto di idrogenazione ed il catalizzatore in fase dispersa, la quale viene prima frazionata in uno o più separatori operanti ad alta pressione (HP Sep). La frazione di testa (9) viene mandata ad un reattore di idrotrattamento a letto fisso (HDT C₅-350) dove vengono prodotti una frazione leggera contenente gas C₁-C₄ e H₂S (10) e una frazione C₅-350°C (11) contenente nafta e gasolio idrotrattati. Dal fondo del separatore ad alta pressione esce una frazione pesante (12) che viene frazionata in una colonna di distillazione (D) da cui si separa il gasolio vacuum (13) dal residuo di distillazione contenente il catalizzatore disperso ed il coke. Tale corrente, detta tar (14), viene completamente o in gran parte (25) riciclata all'unità di deasfaltazione (SDA), a meno della frazione (24) già citata in precedenza.

La corrente di spurgo (4) può essere inviata ad una sezione di trattamento (Deoiling) con un solvente (16) formando una miscela contenente frazioni liquide e solide (17). Tale miscela viene inviata ad una sezione di trattamento dei solidi (Solid Sep) dalla quale si separa un effluente solido (18) ed uno liquido (19), il quale viene inviato ad una sezione di recupero del solvente (Solvent Recovery). Il solvente recuperato (16) viene riinviaato alla sezione di deoiling mentre l'effluente pesante (20) viene inviato alla frazione Fuel Oil (22), tal quale o mediante l'aggiunta di un eventuale flussante (21).

La frazione solida (18) può essere smaltita tal quale o può essere eventualmente inviata ad una sezione di ulteriore trattamento (Cake Treatment), come quella ad esempio descritta nel testo e negli esempi, per ottenere una frazione praticamente priva di molibdeno (23) che viene mandata a smaltimento ed una frazione ricca in molibdeno (15) che può essere riciclata al reattore di idrotrattamento.



AP

Nel seguito sono riportati esempi aventi lo scopo di meglio illustrare l'invenzione, essendo inteso che essa non deve essere considerata ad essi o da essi limitata.

Esempio 1

Seguendo lo schema rappresentato in figura 1 è stata condotta la seguente sperimentazione.

Stadio di deasfaltazione

- Carica: 300 g residuo da vuoto ("vacuum residue") da greggio Ural (Tabella 1)
- Agente deasfaltante: 2000 cc di propano liquido (estrazione ripetuta per 3 volte)
- Temperatura: 80 °C
- Pressione: 35 bar

Tabella 1: Caratteristiche residuo da vuoto Ural 500°C+

API gravity	10,8
Zolfo (%p)	2,6
Azoto (%p)	0,7
CCR (%p)	18,9
Ni + V (ppm)	80 + 262

Stadio di idrotrattamento

- Reattore: in acciaio da 3000 cc opportunamente sagomato e dotato di agitazione magnetica
- Catalizzatore: 3000 ppm di Mo/carica aggiunto utilizzando come precursore molibdeno naftenato

- Temperatura: 410 °C
- Pressione: 16 MPa di idrogeno
- Tempo di residenza: 4 h

Stadio flash

- Realizzato mediante apparato di laboratorio per evaporazione liquidi (T=120°C)

Risultati della sperimentazione

Sono state effettuate 10 prove consecutive di deasfaltazione impiegando per ciascuna prova una carica costituita da residuo da vuoto Ural (carica fresca) e da residuo atmosferico ottenuto dalla reazione di idrotrattamento di asfalteni C₃ dello step precedente al fine di consentire il completo riciclo del catalizzatore aggiunto nel corso della prima prova. Ad ogni step l'autoclave veniva alimentata con una quantità di carica costituita da residuo da vuoto Ural (carica fresca) e da asfalteni C₃ derivanti dalla deasfaltazione tale da riportare la massa totale di carica (carica fresca + asfalteni C₃ di riciclo) al valore iniziale di 300 g.

Il rapporto tra quantità di carica fresca e quantità di riciclo raggiunto in queste condizioni operative è stato di 1:1.

Diamo di seguito i dati relativi alle correnti in uscita dopo l'ultimo riciclo (% peso rispetto alla carica)

- Gas: 7%
- Nafta (C₅-170°C): 8 %
- Gasolio atmosferico (AGO 170-350°C): 17 %
- Olio deasfaltato (VGO + DAO): 68 %

La corrente asfaltenica recuperata a fine prova contiene tutto il catalizzatore

alimentato inizialmente, i solfuri dei metalli Ni e V prodotti nel corso delle 10 reazioni di idrotrattamento e un quantitativo di coke dell'ordine di ca. 1% peso rispetto al quantitativo totale di residuo Ural alimentato. Nell'esempio indicato non è stato necessario effettuare alcuno spурgo della corrente di riciclo. La tabella 2 riporta la caratterizzazione del prodotto ottenuto.

Tabella 2: caratteristiche prodotti di reazione da test secondo Esempio 1

	Zolfo (%p)	Azoto (ppm)	Sp.Gr. (g/ml)	RCC (%p)	Ni+V (ppm)
Nafta C ₅ -170°C	0,06	450	0,768	-	-
AGO 170-350°C	0,52	2100	0,870	-	-
VGO+DAO	1,45	2500	0,938	3	1

Esempio 2

Seguendo lo schema rappresentato in figura 1 i prodotti uscenti dalla testa di un separatore ad alta pressione sono inviati ad un reattore a letto fisso, alimentato con flusso dei reagenti con tipo di moto discendente. Il reattore è caricato con un tipico catalizzatore commerciale di idrodesolforazione a base di molibdeno e nichel.

Le condizioni di operazione sono le seguenti

LHSV : 0,5 h⁻¹

Pressione di idrogeno : 10 MPa

Temperatura del reattore : 390°C

In Tabella 3 sono riportate le qualità dell'alimentazione entrante nel reattore a letto fisso e del prodotto ottenuto.

Tabella 3: Idrotrattamento della frazione C_5 -350°C proveniente dal trattamento del residuo Ural 500°C+

	Carica	Prodotto
Sp. Gravity (g/ml)	0,8669	0,8294
MonoAromatici (%p.)	30,1	19,5
DiAromatici (%p.)	8,3	1,2
TriAromatici (%p.)	2,8	0,4
PoliAromatici (%p.)	11,1	1,6
Zolfo (ppm)	5300	37
Azoto (ppm)	2280	3
Curva di distillazione		
T_{10} (°C)	187	145
T_{50} (°C)	271	244
T_{90} (°C)	365	335



Esempio 3

20,7 g di corrente di spуро (composizione riportata in Tabella 4), proveniente dall'impianto di conversione di un residuo Ural 500+, sono trattati con 104 g di toluene (rapporto p/p solvente/spуро = 5) a 100°C per 3 h. La frazione risultante viene sottoposta a filtrazione. Si raccolgono 3,10 g di solido (composizione riportata in Tabella 5) e 17,60 g di olio pesante (dopo allontanamento del toluene per evaporazione), che presenta un contenuto in metalli riportato in Tabella 6.

Tabella 4: Caratteristiche corrente di spурго proveniente da trattamento Ural 500°C+

Sp. Gravity (g/ml)	1,1
S (%p)	2,4
Mo (%p)	0,68
Ni (%p)	0,12
V (%p)	0,36
Fe (%p)	0,07

Tabella 5: Caratteristiche solido ("cake") proveniente dal trattamento con toluene della corrente di spурго Ural 500°C+

C (%p)	82,0
H (%p)	3,9
S (%p)	4,8
Mo (%p)	4,1
Ni (%p)	0,6
V (%p)	2,2
Fe (%p)	0,4

Tabella 6: Contenuto di metalli nell' olio pesante estratto dal trattamento della corrente di spурго proveniente da trattamento Ural 500°C+

Mo (ppm)	10
Ni (ppm)	26
V (ppm)	23
Fe (ppm)	10

Esempio 4

Si opera analogamente a quanto riportato nell'esempio 3; 10,6 g di corrente di spurgo (composizione riportata in Tabella 4) sono trattati con 62 ml di gasolio, prodotto durante una prova di idrotrattamento del residuo Ural condotta secondo le modalità descritte in precedenza nell'esempio 1 e con la qualità riportata in Tabella 2; il rapporto gasolio/spurgo è di 5 e si opera a 130°C per 6 h. La frazione risultante viene sottoposta a centrifugazione (5000 rpm). Si raccolgono 1,78 g di solido (composizione riportata in Tabella 7) e 8,82 g di olio pesante (dopo allontanamento del gasolio per evaporazione).

Tabella 7: Caratteristiche solido ("cake") proveniente dal trattamento con gasolio della corrente di spurgo Ural 500°C+

Mo (%p)	3,43
Ni (%p)	0,53
V (%p)	1,75

Esempio 5

1,0 g di residuo solido risultante dal trattamento riportato nell'Esempio 3 e con composizione riportata in Tabella 5, vengono trattati con una miscela di 50 ml di acqua acidulata (pH = 2) e 50 ml di Olio Deasfaltato, DAO, con composizione riportata in Tabella 8.

Dopo 24 h a 70°C, si lasciano decantare le fasi liquide e si conduce l'analisi dei metalli nelle due fasi.

La totalità (> 99%) del molibdeno rimane nella fase organica, mentre nella fase acquosa si trovano nichel e vanadio in quantità corrispondenti ad un'efficienza di estrazione rispettivamente del 23,5% e del 24,4%.

La fase organica contenente molibdeno è stata poi alimentata con del residuo Ural fresco ad una prova di idrotrattamento, condotta secondo le modalità descritte nell'esempio 1: il molibdeno mantiene la propria attività catalitica.

Tabella 8: Caratteristiche del DAO proveniente dal trattamento del residuo Ural 500°C+

	Zolfo (%p)	Azoto (ppm)	Sp.Gr. (g/ml)	RCC (%p)	Ni+V (ppm)
DAO	1,02	2100	0,934	3	< 1

Esempio 6

Si opera nelle stesse condizioni riportate nell'esempio 5 ma impiegando invece del DAO un gasolio prodotto durante una prova di idrotrattamento del residuo Ural (vedi esempio 1) e acqua acidulata (pH = 2).

La totalità del molibdeno rimane nella fase organica, mentre nella fase acquosa si trovano nichel e vanadio in quantità corrispondenti ad un'efficienza di estrazione rispettivamente del 41,0% e del 26,8%.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la conversione di cariche pesanti scelte fra greggi pesanti, residui di distillazione, "heavy oils" provenienti da trattamenti catalitici, "thermal tars", bitumi da "oil sands", carboni di rango diverso e altre cariche altobollenti di origine idrocarburica note come "black oils" mediante l'impiego congiunto delle seguenti tre unità di processo: idroconversione con catalizzatori in fase slurry (HT), distillazione oppure flash (D), deasfaltazione (SDA) comprendente i seguenti stadi:

- miscelamento di almeno parte della carica pesante e/o di almeno la maggior parte della corrente contenente asfalteni ottenuta nell'unità di deasfaltazione con un opportuno catalizzatore di idrogenazione ed invio della miscela ottenuta in un reattore di idrotrattamento (HT) immettendo nello stesso idrogeno o una miscela di idrogeno e H₂S;
- invio della corrente contenente il prodotto della reazione di idrotrattamento ed il catalizzatore in fase dispersa ad uno o più stadi di distillazione o di flash (D) mediante i quali vengono separate le diverse frazioni provenienti dalla reazione di idrotrattamento;
- riciclo di almeno parte del residuo di distillazione (tar) o del liquido uscente dall'unità di flash, contenente catalizzatore in fase dispersa, ricco in solfuri metallici prodotti per demetallazione della carica ed eventualmente coke, alla zona di deasfaltazione (SDA) in presenza di solventi, eventualmente alimentata anche da almeno una frazione della carica pesante, ottenendo due correnti, una costituita da olio deasfaltato (DAO), l'altra contenente asfalteni, caratterizzato dal fatto che la corrente contenente il prodotto della reazione

di idrotrattamento ed il catalizzatore in fase dispersa, prima di essere inviata ad uno o più stadi di distillazione o di flash, viene sottoposta ad un pre-stadio di separazione effettuato ad alta pressione in modo da ottenere una frazione leggera ed una frazione pesante, essendo soltanto detta frazione pesante inviata a detto o a detti stadi di distillazione (D).

2. Procedimento come da rivendicazione 1 dove la frazione leggera ottenuta mediante lo stadio di separazione ad alta pressione viene inviata ad una sezione secondaria di post-trattamento idrogenativo producendo una frazione più leggera contenente gas C₁-C₄ e H₂S e una frazione meno leggera contenente nafta e gasolio idrotrattati.
3. Procedimento come da rivendicazione 2 dove la reazione di post-trattamento idrogenativo viene effettuata ad una pressione compresa fra 7 e 14 MPa.
4. Procedimento come da almeno una delle rivendicazioni da 1 a 3 dove tutta la carica pesante viene miscelata con un opportuno catalizzatore di idrogenazione ed inviata al reattore di idrotrattamento (HT), mentre almeno il 60 % della corrente contenente asfalteni, la quale contiene anche catalizzatore in fase dispersa ed eventualmente coke ed è arricchita dei metalli provenienti dalla carica iniziale, viene riciclata alla zona di idrotrattamento.
5. Procedimento come da rivendicazione 4 dove almeno l'80 % della corrente contenente asfalteni viene riciclata alla zona di idrotrattamento.
6. Procedimento come da almeno una delle rivendicazioni da 1 a 3 dove parte della carica pesante e almeno la maggior parte della corrente contenente asfalteni, la quale contiene anche catalizzatore in fase dispersa ed

eventualmente coke, vengono miscelate con un opportuno catalizzatore di idrogenazione ed inviate al reattore di idrotrattamento, mentre la restante parte della parte della carica pesante viene inviata alla sezione di deasfaltazione.

7. Procedimento come da almeno una delle rivendicazioni da 1 a 3 dove almeno la maggior parte della corrente contenente asfalteni, la quale è costituita essenzialmente da detti asfalteni, viene miscelata con un opportuno catalizzatore di idrogenazione ed inviata al reattore di idrotrattamento, mentre tutta la carica pesante viene alimentata alla sezione di deasfaltazione.
8. Procedimento come da rivendicazione 1 dove parte del residuo di distillazione (tar) o del liquido uscente dall'unità di flash viene riciclata alla zona di deasfaltazione (SDA) ed almeno parte della restante parte di detto residuo di distillazione o di flash viene inviata al reattore di idrotrattamento.
9. Procedimento come da rivendicazione 8 dove detta almeno parte della restante parte del residuo di distillazione o di flash viene inviata al reattore di idrotrattamento insieme ad almeno parte della corrente contenente asfalteni proveniente dalla sezione di deasfaltazione (SDA).
10. Procedimento come da rivendicazione 1 dove almeno l'80 % in peso del residuo di distillazione viene riciclato alla zona di deasfaltazione.
11. Procedimento come da rivendicazione 10 dove almeno il 95 % in peso del residuo di distillazione viene riciclato alla zona di deasfaltazione.
12. Procedimento come da rivendicazione 1 dove almeno parte della restante parte del residuo di distillazione (tar), non riciclato alla zona di

FPB

deasfaltazione, viene riciclata alla sezione di idrotrattamento.

13. Procedimento come da rivendicazione 1 dove gli stadi di distillazione vengono condotti a pressione ridotta compresa tra 0,0001 e 0,5 MPa.

14. Procedimento come da rivendicazione 13 dove gli stadi di distillazione vengono condotti a pressione ridotta compresa tra 0,001 e 0,3 MPa.

15. Procedimento come da rivendicazione 1 dove lo stadio di idrotrattamento viene condotto ad una temperatura compresa fra 370 e 480°C e ad una pressione compresa fra 3 e 30 MPa.

16. Procedimento come da rivendicazione 15 dove lo stadio di idrotrattamento viene condotto ad una temperatura compresa fra 380 e 440°C e ad una pressione compresa fra 10 e 20 MPa.

17. Procedimento come da rivendicazione 1 dove lo stadio di deasfaltazione viene condotto a temperature comprese fra 40 e 200°C e a pressione compresa fra 0,1 e 7 MPa.

18. Procedimento come da rivendicazione 1 dove il solvente di deasfaltazione è una paraffina leggera con un numero di atomi di carbonio da 3 a 7.

19. Procedimento come da rivendicazione 1 dove lo stadio di deasfaltazione viene effettuato in condizioni subcritiche o supercritiche ad uno o più stadi.

20. Procedimento come da rivendicazione 1 dove la corrente costituita da olio deasfaltato (DAO) viene frazionata mediante distillazione convenzionale.

21. Procedimento come da rivendicazione 1 dove la corrente costituita da olio deasfaltato (DAO) viene miscelata ai prodotti separati nello stadio di distillazione dopo essere stati condensati.

22. Procedimento come da rivendicazione 1 dove il catalizzatore di

idrogenazione è un precursore decomponibile o un composto preformato a base di uno o più metalli di transizione.

23. Procedimento come da rivendicazione 22 dove il metallo di transizione è molibdeno.

24. Procedimento come da rivendicazione 1 dove la concentrazione del catalizzatore nel reattore di idroconversione, definita in base alla concentrazione del metallo o dei metalli presenti, è compresa tra 300 e 20000 ppm.

25. Procedimento come da rivendicazione 24 dove la concentrazione del catalizzatore nel reattore di idroconversione è compresa tra 1000 e 10000 ppm.

26. Procedimento come da almeno una delle rivendicazioni da 1 a 3 dove una frazione della corrente contenente asfalteni, proveniente dalla sezione di deasfaltazione (SDA), denominata corrente di spуро, viene inviata ad una sezione di trattamento con adatto solvente per la separazione del prodotto in una frazione solida e in una frazione liquida dalla quale detto solvente può essere successivamente separato.

27. Procedimento come da rivendicazione 26 dove la corrente di spуро è in quantità compresa fra il 0,5 ed il 10 % in volume rispetto alla carica fresca.

28. Procedimento come da rivendicazione 26 dove almeno parte della frazione liquida derivante dalla sezione di trattamento dello spуро viene inviata tal quale oppure dopo essere stata separata dal solvente e/o dopo l'aggiunta di opportuno flussante alla frazione Fuel Oil.

29. Procedimento come da rivendicazione 28 dove almeno parte della frazione liquida derivante dalla sezione di trattamento dello spуро viene riciclata



al reattore di idrotrattamento (HT).

30. Procedimento come da rivendicazione 26 dove il solvente utilizzato nella sezione di trattamento dello spуро è un solvente aromatico o una miscela di gasoli prodotti nel procedimento stesso o disponibili in raffineria.

31. Procedimento come da rivendicazione 30 dove il solvente aromatico è toluene e/o una miscela di xileni.

32. Procedimento come da rivendicazione 26 dove il rapporto volumetrico solvente / corrente di spуро varia tra 1 e 10.

33. Procedimento come da rivendicazione 32 dove il rapporto volumetrico solvente/corrente di spуро varia tra 1 e 5.

34. Procedimento come da rivendicazione 33 dove il rapporto volumetrico solvente/corrente di spуро varia tra 1,5 e 3,5.

35. Procedimento come da rivendicazioni 26 e 22 dove la frazione solida del prodotto trattato viene inviata ad un ulteriore trattamento di recupero selettivo del metallo o dei metalli di transizione contenuti nel catalizzatore di idrogenazione.

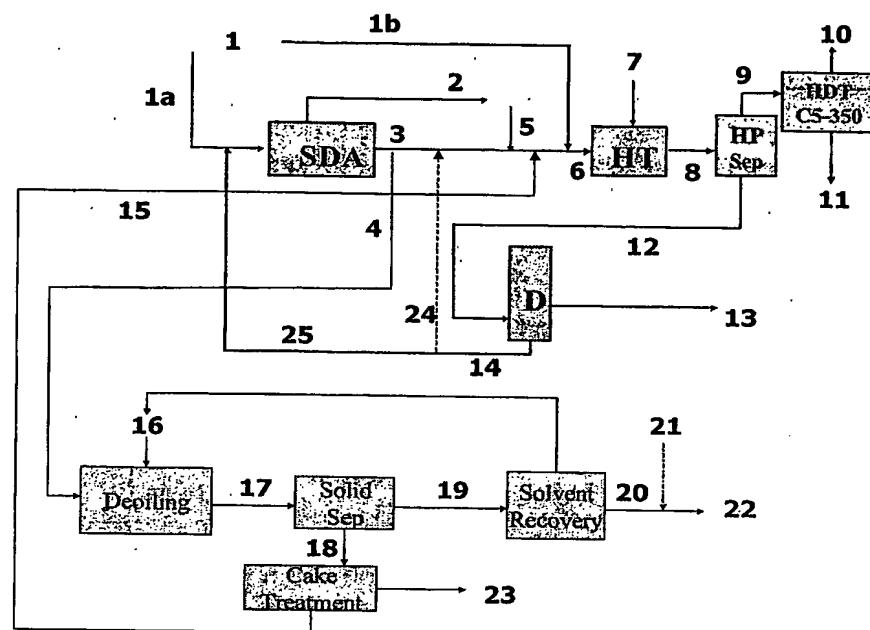
36. Procedimento come da rivendicazione 35 dove il metallo, o i metalli, di transizione recuperato viene riciclato al reattore di idrotrattamento (HT).

SB/p

Il Mandatario Ing. Salvatore BORDONARO

08 APR. 2003





MI 2003 A 0 0 0 6 9 2

Fig. 1



Helen Becker

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.